

Poly(alpha-olefin) production, comprises dehydrogenation polymerization of primary alcohol in the presence of acidic aluminosilicate

Patent Number : DE10152267

International patents classification : C07C-002/02 C07C-002/04 C08F-010/00 C08G-065/34 C07C-001/24 C08F-010/14

• Abstract :

DE10152267 A NOVELTY - Poly(alpha-olefins) are prepared by dehydrogenation polymerization, of primary alcohol(s) with acidic layered aluminosilicate at 60-340 deg. C

USE - Preparation of poly(alpha-olefins).

ADVANTAGE - The method is simpler and more convenient than previous methods. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE10152267 A1 20030430 DW2003-56 C07C-002/04 4p * AP:
2001DE-1052267 20011020
WO200335707 A1 20030501 DW2003-56 C08F-010/00 Ger AP: 2002WO-EP11392
20021011 DSNW: JP US DSRW: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LU MC NL PT SE SK TR
EP1436336 A1 20040714 DW2004-46 C08F-010/00 Ger FD: Based on
WO200335707 AP: 2002EP-0782886 20021011; 2002WO-EP11392 20021011 DSR:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

US20040267073 A1 20041230 DW2005-03 C07C-002/02 AP: 2002WO-

EP11392 20021011; 2004US-0493171 20040420

JP2005506414 W 20050303 DW2005-17 C08G-065/34 27p FD: Based on

WO200335707 AP: 2002WO-EP11392 20021011; 2003JP-0538220 20021011

Priority n° : 2001DE-1052267 20011020

Covered countries : 26

Publications count : 5

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (COGN-) COGNIS DEUT GMBH &
CO KG

(DIER/) DIERKER M

(GRUN/) GRUNDT E

(WEST/) WESTFECHTEL A

(ZAND/) ZANDER L

Inventor(s) : DIERKER M; GRUNDT E;

WESTFECHTEL A; ZANDER L

• Accession codes :

Accession N° : 2003-588710 [56]

Sec. Acc. n° CPI : C2003-159695

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A02-A07 A04-G01A A10-B E31-B03D

E31-P02D E31-P04 E31-P05B

Derwent Classes : A17 E36

Compound Numbers : R01704-K R01704-Q R01704-M

R01541-K R01541-Q R01541-M RA01JR-K RA01JR-Q

RA01JR-M R04341-K R04341-Q R04341-M R16529-K

R16529-Q R16529-M R03126-K R03126-Q R03126-M R16195-

K R16195-Q R16195-M

• Update codes :

Basic update code :2003-56

Equiv. update code :2003-56; 2004-
46; 2005-03; 2005-17

Others :

Technology Abstract

TECHNOLOGY FOCUS

INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Process: The aluminosilicate is acid-loaded to a value in the region of 30-300 mval/100 g. The acid is preferably hydrochloric acid. The layered aluminosilicate is talc, kaolinite, montmorillonite, bentonite or hectorite.

POLYMERS - Preferred Component: The alcohol is of formula R1-OH, where R1 = 6-24C alkyl, optionally saturated, straight chain or branched.

Keyword Index Terms [1] 9-0-0-0-CL; 108296-0-0-0-CL; 130082-0-0-0-CL; 101253-0-0-0-CL; 88620-0-0-0-CL; 134785-0-0-0-CL

UP4 2003-09

UE4 2003-09; 2004-07; 2005-01; 2005-03

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 52 267 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 C 2/04
C 07 C 1/24
C 08 F 10/14

⑳ Aktenzeichen: 101 52 267.3
㉔ Anmeldetag: 20. 10. 2001
㉕ Offenlegungstag: 30. 4. 2003

DE 101 52 267 A 1

㉑ **Anmelder:**

Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, 40589
Düsseldorf, DE

㉒ **Erfinder:**

Zander, Lars, Dr., 40597 Düsseldorf, DE;
Westfechtel, Alfred, Dr., 40724 Hilden, DE; Grundt,
Elke, 40589 Düsseldorf, DE; Dierker, Markus, Dr.,
40597 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Poly-alpha-Olefinen**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
Herstellung von Poly- α -Olefinen, wobei man primäre Al-
kohole in Gegenwart von sauren Aluminoschichtsilikaten
einer dehydrierenden Polymerisation bei Temperaturen
im Bereich von 60 bis 340°C unterwirft.

DE 101 52 267 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Poly- α -Olefinen.

Stand der Technik

[0002] Poly- α -Olefine sind bereits seit längerem bekannt. Sie werden üblicherweise durch Polymerisation von α -Olefinen in Gegenwart von Katalysatoren hergestellt. Übliche Katalysatoren sind dabei Lewis-Säuren sowie Übergangsmetall-Verbindungen.

[0003] EP-B-321852 beschreibt die Herstellung von 1-Olefin-Polymerwachsen durch Polymerisation von 1-Olefinen bei Drucken von 0,5 bis 120 bar in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallverbindung und einem Aluminoxan als Aktivator besteht.

[0004] EP-B-401776 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Poly-1-Olefinen, wobei 1-Olefine in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert werden, der aus dem Umsetzungsprodukt eines Magnesiumalkoholates mit Titantrichlorid und einer metallorganischen Verbindung der Gruppe I-III des Periodensystems besteht.

[0005] EP-B-607773 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Poly-1-Olefinen durch Homo- oder Copolymerisation eines 1-Olefins bei Temperaturen im Bereich von 20–200°C und Drucken von 0,5 bis 50 bar in Gegenwart eines speziellen Katalysators, wobei man die Molmasse des Polymerisates mittels Wasserstoff so regelt, dass niedermolekulare Poly-1-Olefine mit einer Viskositätszahl unterhalb von 80 cm³g⁻¹ entstehen.

[0006] WO-A-01/19873 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, wobei ein flüssiger Rohstoff, der mindestens ein Olefin enthält, mit einem Katalysator versetzt wird, der einen stabilen BF₃-Komplex enthält. Die Durchführung der Reaktion ist durch weitere Merkmale gekennzeichnet, die auf spezielle apparative Parameter gerichtet sind.

Beschreibung der Erfindung

[0007] Obwohl eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Poly- α -Olefinen aus dem Stand der Technik bekannt sind, besteht gleichwohl ein ständiges Bedürfnis, Verfahren bereit zu stellen, durch die Poly- α -Olefine zugängliche sind.

[0008] Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Umsetzung von sauren Aluminoschichtsilikaten mit primären Alkoholen auf elegante Weise Poly- α -Olefine zugänglich sind.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Poly- α -Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man primäre Alkohole in Gegenwart von sauren Aluminoschichtsilikaten einer dehydrierenden Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 340°C unterwirft.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Reaktion unter Auskreisung des entstehenden Wassers durch.

[0011] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion unter Schutzgas, insbesondere Stickstoff, durchgeführt.

[0012] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stellt man die Reaktionstemperatur derart ein, dass man das System enthaltend das gewünschte Olefin und das saure Aluminoschichtsilikat solange erhitzt, bis eine Wasserab-

scheidung beobachtet wird und diese Temperatur solange hält, bis keine weitere Abspaltung von Wasser mehr erfolgt. Anschließend wird der Katalysator entfernt, beispielsweise durch Filtration, wobei ein blankes, flüssiges Produkt erhalten wird. Auch in dieser Ausführungsform wird vorteilhafter Weise unter Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, gearbeitet.

[0013] Hinsichtlich der Natur der einzusetzenden primären Alkohole gibt es an sich keinerlei Beschränkung. Vorzugsweise wählt man solche Alkohole, die mindestens eine primäre OH-Gruppe enthalten und die 6 bis 72 C-Atome pro Molekül aufweisen. Die Alkohole können einzeln oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Die Alkohole können linear oder verzweigt, gesättigt oder ein- bzw. mehrfach ungesättigt, insbesondere olefinisch ungesättigt, sein.

[0014] In einer Ausführungsform setzt man als Alkohole Verbindungen der Formel (I)



worin der Rest R¹ eine Alkylgruppe mit 6 bis 24 C-Atomen bedeutet, der gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein kann. Beispiele für geeignete Alkohole der Formel (I) sind Hexanol, Heptanol, Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Tridecanol, Tetradeccanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Nonadecanol, Eicosanol, Docosanol, Tetracosanol, 10-Undecen-1-ol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Ricinylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol, Arachidonalkohol, Erucaalkohol, Brassidylalkohol. Geeignet sind auch solche Alkohole der Formel (I), die in α -Stellung zur endständigen CH₂OH-Gruppe eine Methyl-Verzweigung enthalten, beispielsweise Isononylalkohol oder Isotridecylalkohol.

[0015] In einer weiteren Ausführungsform setzt man als Alkohole die dem Fachmann bekannten Guerbetalkohole ein, die bekanntlich durch Dimerisierung von Fettalkoholen zugänglich sind und sich strukturell dadurch auszeichnen, dass sie in α -Stellung zur endständigen CH₂OH-Gruppe einen längeren Alkylrest aufweisen.

[0016] In einer weiteren Ausführungsform setzt man als Alkohole die dem Fachmann bekannten Dimer- und/oder Trimeralkohole ein.

[0017] Die Reaktionszeiten sind an sich moderat und liegen üblicherweise im Bereich von 2 bis 24 Stunden. Wie bereits gesagt ist es bevorzugt, die Reaktion unter Inertgas durchzuführen und entstehendes Reaktionswasser kontinuierlich aus dem System auszukreisen. In diesem Falle kann die Länge der Reaktionszeit dadurch festgestellt werden, dass keine weitere Wasserabscheidung mehr stattfindet. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass nur die minimal erforderliche Reaktionszeit eingestellt wird und eine weitere thermische Belastung des Systems vermieden wird.

[0018] Beim Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Reaktion durch saure Aluminoschichtsilikate induziert. Vorzugsweise beträgt die Säurebelastung der Aluminoschichtsilikate dabei 30 bis 300 mval/100 g. Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass der Katalysator nur in relativ geringen Mengen eingesetzt wird und dass er weitgehend wiederverwendet werden kann. Aluminoschichtsilikate sind Mineralien mit silikatischer Grundstruktur, in denen miteinander über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Silikatschichten mit teilweise eingelagerten Aluminium³⁺-Ionen vorliegen, und wobei diese zweidimensional unendlichen anionischen Silikatschichten über Kationen einer Zwischenschicht elektrostatisch vernetzt sind. Struktur und Zusammensetzung derartiger Schichtsilikate sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt und können der ein-

schlägigen Literatur entnommen werden.

[0019] Beispiele für Aluminoschichtsilikate sind Talk, sowie Tone mit Blaustruktur, wie Kaolinit, Montmorillonit, Bentonite und Hectorite.

[0020] Die Menge des säurebeladenen Aluminiumschichtsilikates ist an sich nicht kritisch. Üblicherweise wird der Katalysator in dem erfindungsgemäßen Verfahren jedoch in einer Menge von – bezogen auf den eingesetzten Alkohol – 1–100 Gew.-% eingesetzt. Die bevorzugte Menge liegt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%. Die Art der Säure der säurebeladenen Aluminoschichtsilikate ist an sich keinen speziellen Einschränkungen unterworfen. Bevorzugt sind jedoch insbesondere Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere HCl, sowie Schwefelsäure und Phosphorsäure.

[0021] Besonders bevorzugt als Katalysatoren sind im Sinne der vorliegenden Erfindung säurebeladene Montmorillonite. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden dabei K-Katalysatoren mit der oben beschriebenen Säurebeladung eingesetzt. Diese Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt und kommerziell von der Firma Südchemie erhältlich. Erfindungsgemäß ist dabei insbesondere der kommerziell erhältliche Typ K5. Ganz allgemein gilt, dass die K-Katalysatoren allein oder in Kombination miteinander eingesetzt werden können.

[0022] Als Katalysatoren können einerseits solche Aluminoschichtsilikate eingesetzt werden, die herstellungsbedingt bereits die erforderliche kritische Säurebeladung im oben genannten Bereich aufweisen, wie es beispielsweise bei den K-Katalysatoren vom Typ K5 der Fall ist. Es ist jedoch auch möglich, solche Aluminoschichtsilikate als Katalysatoren einzusetzen, die herstellungsbedingt zunächst eine geringere Säurebeladung aufweisen, die jedoch nachträglich mit soviel Säure beladen wurden, dass ihre Säurebeladung im oben genannten kritischen Bereich liegt.

[0023] Der Alkohol wird üblicherweise in wasserfreier Form angesetzt. Es ist jedoch auch möglich, Alkohole technischer Qualität mit einem Wassergehalt von bis zu ca. 2 Gew.-% einzusetzen.

[0024] Der Oligomerisierungsgrad der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Poly- α -Olefine liegt im Bereich von 1 bis 10. Eine gezielte Einstellung des Oligomerisierungsgrades kann insbesondere dadurch erreicht werden, dass man das beim Auskreisen von Wasser mitgeschleppte Olefin wieder in die Reaktionsmischung zurückführt; dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn man höhere Oligomerisierungsgrade einstellen möchte.

Beispiele

[0025] In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich die Gew.-% Angaben des Katalysators K5 (kommerziell erhältlich von der Firma Südchemie/DE) jeweils auf die eingesetzte Menge an Alkohol. Hinsichtlich der analytischen Charakterisierung der erhaltenen Produkte wurden folgende Abkürzungen verwendet: SZ = Säurezahl; IZ = Jodzahl; OHZ = Hydroxylzahl.

Beispiel 1

[0026] 250 g Octanol wurden in Gegenwart von 10 Gew.-% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion gehalten und solange durchgeführt bis keine weitere Abspaltung von Wasser erfolgte. Der Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt und lieferte ein blankes, flüssiges Produkt.

Beispiel 2

[0027] 500 g Dodecanol wurden in Gegenwart von 5 Gew.-% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion gehalten und solange durchgeführt bis keine weitere Abspaltung von Wasser erfolgte. Der Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt und lieferte ein blankes, flüssiges Produkt.

Analytik: SZ = 0,3; IZ = 100

Beispiel 3

[0028] 500 g Lorol spezial (Fa. Cognis Deutschland GmbH) wurden in Gegenwart von 5 Gew.-% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion gehalten und solange durchgeführt bis keine weitere Abspaltung von Wasser erfolgte. Der noch heiße Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt und lieferte ein blankes, flüssiges, gelbliches Produkt.

Analytik: SZ = 0,3; IZ = 94; OHZ = 0,4

Beispiel 4

[0029] 500 g Ocenol 50/55 (Fa. Cognis Deutschland GmbH) wurden in Gegenwart von 5 Gew.-% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion gehalten und solange durchgeführt bis keine weitere Abspaltung von Wasser erfolgte. Der noch heiße Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt und lieferte ein gelbliches, festes Produkt.

Analytik: SZ = 0,2; IZ = 77; OHZ = 6,5

Beispiel 5

[0030] 500 g Isononylalkohol wurden in Gegenwart von 5 Gew.-% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion gehalten und solange durchgeführt bis keine weitere Abspaltung von Wasser erfolgte. Der noch heiße Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt und lieferte ein blankes, farbloses Produkt.

Analytik: SZ = 0,1; IZ = 137; OHZ = 0,5

Beispiel 6

[0031] 500 g Hexandiol-1,6 wurden in Gegenwart von 5 Gew.-% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion gehalten und solange durchgeführt bis keine weitere Abspaltung von Wasser erfolgte. Der noch heiße Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt und lieferte ein gelbliches, pastöses Produkt.

Analytik: SZ = 0,2; IZ = 34; OHZ = 61

Beispiel 7

[0032] 500 g Isononylalkohol wurden in Gegenwart von 5 Gew.-% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion gehalten und solange durchgeführt bis keine weitere Abspaltung von Wasser er-

folgte. Der noch heiße Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt und lieferte ein blankes, farbloses Produkt.

Analytik: SZ = 0,1; IZ = 197; OHZ = 2,7

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Poly- α -Olefinen, wobei man primäre Alkohole in Gegenwart von sauren Aluminoschichtsilikaten einer dehydrierenden Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 340 C unterwirft. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Säurebeladung der Aluminoschichtsilikate auf Werte im Bereich von 30 bis 300 mval/100 g einstellt. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man HCl-beladene Aluminoschichtsilikate einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei man die Aluminoschichtsilikate auswählt aus der Gruppe der Talke, Kaolinite, Montmorillonite, Bentonite und Hectorite. 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, in denen man als Alkohole Verbindungen der Formel (I)

R1-OH (I)

25

einsetzt, worin der Rest R1 eine Alkylgruppe mit 6 bis 24 C-Atomen bedeutet, der gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein kann.

30

35

40

45

50

55

60

65